

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3723214 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C08L 21/00

C 08 J 3/16

C 08 J 3/20

C 08 K 3/24

// C08K 3/04,3/36

(C08L 21/00,7:00,  
9:00,23:16,23:20)

⑯ Aktenzeichen: P 37 23 214.2  
⑯ Anmeldetag: 14. 7. 87  
⑯ Offenlegungstag: 26. 1. 89

Deutschland eingetragen

⑯ Anmelder:

Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑯ Erfinder:

Smigerski, Hans-Jürgen, Dr., 4370 Marl, DE; Ernst,  
Uwe, 4280 Borken, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukpulver mit korngrößenunabhängigem Füllstoffgehalt

Bei dem bislang wirtschaftlichsten Verfahren zur Herstellung von Pulverkautschuk fällt nicht nur Produkt mit verschiedenen großen Partikeln an, sondern mit abnehmender Korngröße weisen diese auch einen relativ höheren Füllstoffgehalt auf. Die Folge sind unterschiedliche Füllstoffgehalte in den aus den Kautschukpulvern hergestellten Formteilen.

Durch die Einstellung eines pH-Wertes im Bereich von 3,7 bis 6,5 nach dem Vermischen von Kautschuk-Latices oder wässrigen Emulsionen von Kautschuk-Lösungen mit Fällmittel enthaltenden Füllstoff-Suspensionen und der Verwendung von 0,1 bis 2,0 phr eines ausgewählten Metallsalzes lassen sich Kautschukpulver mit korngrößenunabhängigem Füllstoffgehalt herstellen. Herstellung rieselfähiger, füllstoffhaltiger Kautschukpulver.

DE 3723214 A1

DE 3723214 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukpulver mit korngrößenunabhängigem Füllstoffgehalt, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kautschuk-Latex oder die wäßrige Emulsion einer Kautschuk-lösung mit einer Füllstoff-Suspension, 0,1 bis 2,0 phr eines wasserlöslichen Salzes eines Metalls der Gruppen IIa, IIb, IIIa und VIII des PSE und einer solchen Menge Säure vermischt, daß nach dem Vermischen ein pH-Wert im Bereich von größer als 3,7 bis 6,5 vorliegt, das gegebenenfalls aus der Kautschuk-Lösung stammende Lösemittel gleichzeitig abdestilliert, den füllstoffhaltigen Kautschuk von der wäßrigen Phase abtrennt und trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Alkalisilikat arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bis zu 5 phr  $\text{SiO}_2$  in Form von Alkalisilikatlösung zusetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als wasserlösliches Metallsalz Aluminiumsulfat einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung von Kautschukpulvern mit Füllgraden  $\geq 100$  phr den pH-Wert vor der Phasentrennung bis auf 2,5 absenkt.

## Beschreibung

20 In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße Publikationen über Ziel und Zweck des Einsatzes von Pulverkautschuken erschienen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden. Die Erklärung für das in immer stärkerem Maße aufkommende Interesse an pulverförmigen Kautschuken ergibt sich zwangsläufig aus der derzeitigen Situation des Standes der Verarbeitungstechnik der Gummiindustrie. Dort werden nämlich bis heute die Kautschuk-Mischungen mit einem hohen Aufwand an Zeit, Energie und Personal hergestellt. Hauptgrund dafür ist die Zustandsform des Rohstoffs Kautschuk, der ballenförmig vorliegt.

25 Die Zerkleinerung des Ballens, die innige Vermischung mit Füllstoffen, Mineralölweichmachern und Vulkanisationshilfsmitteln erfolgt auf Walzen oder in Innenmischern. Zur Vermeidung von Qualitätseinbußen wird die Mischungsherstellung in mehreren Verfahrensstufen durchgeführt. Zwischen den Stufen wird die Mischung im allgemeinen gelagert. An die Innenmischer bzw. Walzen werden Extruder-Pelletizer oder Extruder-Rollerriesen nachgeschaltet.

30 Aus dieser höchst unbefriedigenden und aufwendigen Technik der Kautschuk-Verarbeitung kann nur eine völlig neue Verarbeitungstechnologie herausführen. Im Laufe der letzten Jahre wurde daher in zunehmendem Maße der Einsatz rieselfähiger Kautschuk-Pulver diskutiert und erprobt, weil sich damit die Möglichkeit ergibt, Kautschuk-Mischungen wie thermoplastische Kunststoff-Pulver einfach und schnell verarbeiten zu können.

35 Es wurden bereits mehrere Wege zur Herstellung pulverförmiger, rieselfähiger Kautschuk-Füllstoff-Mischungen, vorzugsweise Kautschuk-Ruß-Mischungen auf Basis von Allzweckkautschuken, gefunden und beschrieben (vgl. DE-PS 21 35 266 und 24 39 237; DE-AS 22 14 121; DE-OS 22 60 340, 23 24 009, 23 25 550, 23 32 796 und 26 54 358). Wesentliche Merkmale der darin beschriebenen Verfahren sind die Verwendung spezieller oberflächenaktiver Verbindungen und eine aufwendige, gegebenenfalls mehrstufige Fälltechnik.

40 Da nun – wie bereits dargelegt – das Hauptziel des Einsatzes von Pulverkautschuken die Steigerung der Wirtschaftlichkeit im Bereich der Kautschukverarbeitung ist, ist eine Grundvoraussetzung für den Erfolg dieser Bemühungen die preiswerte Herstellung von Kautschuken in Pulverform.

45 Ein Verfahren, das in diese Richtung geht, ist in der DE-PS 28 22 148 beschrieben und beansprucht. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens des Standes der Technik ist die Tatsache, daß nicht nur Pulver mit verschiedenen großen Partikeln anfallen, sondern daß diese mit abnehmender Korngröße einen relativ höheren Füllstoffgehalt aufweisen. Dadurch können sich Probleme bei der Verarbeitung in Form von Entmischungen ergeben. Die Folge sind unterschiedlich hohe Füllstoffgehalte in den aus den Kautschukpulvern hergestellten Formteilen.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Kautschukpulver mit korngrößenunabhängigem Füllstoffgehalt zu entwickeln. Diese Bedingung gilt als erfüllt, wenn bei Füllgraden  $\leq 100$  phr die Abweichung vom Mittelwert weniger als 3 phr beträgt. Bei Füllgraden  $\geq 100$  phr sind die Abweichungen entsprechend höher, z. B. bis zu 6 phr bei einem Füllgrad von 200 phr.

55 Diese Aufgabe wurde überraschenderweise durch die in den Patentansprüchen beschriebenen Maßnahmen gelöst.

Überraschend deswegen, weil es nicht zu erwarten war, daß allein durch die Einstellung des pH-Wertes und der Metallsalzmenge in den beanspruchten Bereichen die aufgezeigten Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können.

Nachfolgend werden zunächst die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Stoffe näher erläutert. Geeignete Kautschuk-Latices sind einmal solche auf Basis von Naturkautschuk und abgebautem Naturkautschuk (GB-PS 7 49 955 und deutsche Patentanmeldung P 36 06 745.8 = DE-OS ...), und zum anderen solche aus Homo- und Mischpolymerisaten von konjugierten Dienen, wie sie durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Emulgators nach bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt werden können (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1 (1961), "Herstellung von Kautschuken", Seite 712 ff.; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 9. Band (1957), Seiten 325 bis 399 sowie DE-PS 6 79 587, 8 73 747 und 11 30 597). Als konjugierte Diene kommen dabei Butadien-(1,3), Isopren, Piperylen, 2-Chlorbutadien-(1,3), 2,3-Dichlorbutadien-(1,3) und 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) in Frage. Die Mischpolymerisate können sowohl aus Mischungen dieser konjugierten Diene als auch aus Mischungen dieser konjugierten Diene mit Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinyl-

pyridin hergestellt werden. Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Styrol-Butadien-Latex mit einem Styrolanteil von 15 bis 30 Gewichtsprozent eingesetzt.

Der Feststoffgehalt der Latices beträgt im allgemeinen 20 bis 25 Gewichtsprozent.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Kautschuk-Emulsionen können nach bekannten Verfahren des Standes der Technik (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band I/2 (1961), "Emulgieren, Emulgatoren", Seite 129 ff.) aus Kautschuk-Lösungen hergestellt werden. 5

Geeignete Kautschuk-Lösungen sind vorzugsweise solche, die bei der Lösemittel-Polymerisation synthetischer Kautschuke nach bekannten Verfahren des Standes der Technik anfallen, beispielsweise Polybutadiene, Polyisoprene, Copolymerisate aus Butadien und Styrol, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Propylen-Diene-Terpolymerisate und Polyalkenamere, die durch ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen entstehen. 10

Bei der Herstellung dieser Kautschuke werden bekanntenmaßen in Abhängigkeit von den Monomeren und den angestrebten Eigenschaften der Polymeren metallorganische Verbindungen, wie z. B. Ziegler-Natta-, Lithium- oder Alfin-Katalysatoren, verwendet.

Als Lösemittel dienen dabei sowohl aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan, als auch chromatographische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol oder Toluol. 15

Ansonsten kann der Kautschuk aber auch durch Auslösen in einem der genannten Lösemittel in Lösung gebracht werden.

Der Feststoffgehalt der Kautschuk-Lösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 35 Gewichtsprozent.

Der Feststoffgehalt der aus den Kautschuk-Lösungen hergestellten Kautschuk-Emulsionen beträgt im allgemeinen 5 bis 30 Gewichtsprozent. 20

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch pulverförmige, füllstoffhaltige Kautschuke herstellen, die nicht nur einen einzigen Kautschuk, sondern Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Kautschuke enthalten.

Zu diesem Zwecke werden Kautschuk-Latices, Kautschuk-Lösungen oder wäßrige Emulsionen der Kautschuk-Lösungen vermischt und erfindungsgemäß zu pulverförmigen, füllstoffhaltigen Kautschuken verarbeitet. 25

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Kautschuk-Latices eingesetzt.

Als Füllstoffe kommen vorzugsweise die in der Kautschuk-Industrie gebräuchlichen Ruße sämtlicher Aktivitätsstufen in Frage, wie z. B. SAF-, ISAF-, HAF-Ruhe einschließlich deren Abwandlungen FEF-, GPF-, APF-, SRF- und MT-Ruhe. Es können aber auch mineralische Substanzen, wie beispielsweise hochaktive Kieselsäure, Kaolin und Schiefermehl, eingearbeitet werden. 30

Die einzusetzende Menge an Füllstoff kann von 20 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr), vorzugsweise 40 bis 250 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk, betragen.

Auch Kombinationen von Rußen mit hellen Füllstoffen sind möglich.

Die Füllstoff-Suspension wird im allgemeinen so hergestellt, daß man den oder die Füllstoffe in Wasser aufschlämmt und anschließend in einem handelsüblichen sogenannten Emulgier- oder Dispergier-Gerät solange dispergiert, bis die einzelnen Füllstoffpartikel einen mittleren Korngrößendurchmesser von etwa 10  $\mu\text{m}$  haben (gemessen mit einem Laserbeugungsspektrometer der Firma Leeds-Northrup). 35

Als Metallsalze kommen solche in Frage, die von Elementen der Gruppen IIa, IIb, IIIa und VIII des Periodischen Systems der Elemente (PSE) stammen. Diese Gruppeneinteilung entspricht der alten IUPAC-Empfehlung (siehe Periodisches System der Elemente, Verlag Chemie, Weinheim, 1985). Typische Vertreter sind Magnesiumchlorid, Bariumsulfat, Zinksulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Eisensulfat, Kobaltnitrat und Nickelsulfat, wobei die Salze des Aluminiums bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat. 40

Die Salze werden in einer Menge von 0,1 bis 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk eingesetzt.

Zur Einstellung des definierten pH-Wertes geeignete Säuren sind in erster Linie Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Eingesetzt werden können aber auch Carbonsäuren, wie z. B. Ameisen- und Essigsäure. Bevorzugte Säure ist Schwefelsäure. 45

Die Menge an Säure richtet sich nach der Art und Menge des wasserlöslichen Metallsalzes, des Füllstoffs, des Kautschuks und gegebenenfalls des Alkalisilikats. Sie läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich noch bis zu 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) in Form einer Alkalisilikatlösung, vorzugsweise als Wasserglas mit einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 4, eingesetzt.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt: Zunächst wird eine Füllstoff-Suspension in der Weise hergestellt, daß man den ausgewählten Füllstoff zusammen mit dem Metallsalz, der Mineralsäure und gegebenenfalls der Alkalisilikatlösung in Wasser dispergiert. Die Menge des insgesamt eingesetzten Wassers richtet sich nach der Art des Füllstoffs und dem Aufschlußgrad. Im allgemeinen liegen die nicht wasserlöslichen Bestandteile des Füllstoffs bei etwa 6 Gewichtsprozent. Dieser Wert stellt keine bindende Beschränkung dar und kann sowohl unter- als auch überschritten werden. Der maximale Gehalt wird durch die Pumpbarkeit der Suspension beschränkt. 55

Die so hergestellte Füllstoff-Suspension wird anschließend mit dem Kautschuk-Latex oder der wäßrigen Emulsion einer Kautschuk-Lösung innig vermischt. Dazu eignen sich bekannte Rühraggregate, wie Propeller-Rührer.

Kritisch für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Einhaltung eines pH-Wertes im Bereich größer 3,7 bis 6,5 und einer ausgewählten Metallsalzmenge im Bereich von 0,1 bis 2,0 phr. Die Menge an Säure und Metallsalz ist so zu wählen, daß sich am Ende der Zugabe der Kautschukkomponente der pH-Wert im beanspruchten Bereich befindet. Für die Aufarbeitung von Fällsuspensionen mit Füllstoffgehaltenen  $\geq 100$  phr ist es vorteilhaft, vor der Phasentrennung den pH-Wert bis auf 2,5 abzusenken. Dazu wird zweckmäßigerweise eine Säure aus der vorher 60

genannten Gruppe von Säuren verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Erfolgt die Vereinigung diskontinuierlich, z. B. in einem Rührkessel, so muß die Kautschukkomponente (a) unter Rühren zu der Fällmittel (Metallsalz, Säure und gegebenenfalls Alkalisilikat) enthaltenden Füllstoff-Suspension (b) gegeben werden.

Bei einer kontinuierlichen Vereinigung, z. B. in einer Rohrströmung, werden die beiden Ströme (a) und (b) gleichzeitig vermischt.

Beim Einsatz von Kautschuk-Latices ist während des Fällprozesses eine Temperatur von 15 bis 60°C zweckmäßig. Beim Einsatz von Kautschuk-Emulsionen wird zweckmäßigerweise während des Fällprozesses eine Temperatur eingehalten, die in der Nähe des Siedepunktes des Kautschuk-Lösemittels liegt, damit dieses abdestilliert wird.

Anschließend wird der füllstoffhaltige Kautschuk mit Hilfe üblicher Trennoperationen aus der Fällsuspension vom Wasser getrennt (Phasentrennung) und unter ständiger Bewegung getrocknet, z. B. im Wirbelbettrockner.

Aus den nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten pulverförmigen, füllstoffhaltigen Kautschuken können in einfacher Weise vulkanisierbare Kautschuk-Fertigmischungen hergestellt werden, indem man ihnen in modernen, aus der Technologie der Thermoplaste bekannten Fluidmischern die üblichen Zuschlagstoffe, wie zusätzliche Füllstoffe, Weichmacheröle, Harze, Ozon- und Alterungsschutzmittel sowie Vernetzungsschemikalien, zuminischt, ohne daß dabei Scherkräfte auftreten. Der direkte Einsatz solcher pulverförmigen Kautschuk-Fertigmischungen in der Endstufe der üblichen Kautschuk-Verarbeitung unter Ausschluß schwerer maschineller Mischeinrichtungen mit hohem Energiebedarf ist wiederum in überraschend einfacher und wirtschaftlicher Weise möglich. Darüber hinaus können die aus den erfindungsgemäßen Produkten hervorgehenden, pulverförmigen Fertigmischungen direkt in Spezialextruder oder Spritzgußautomaten eingespeist werden. Die dabei erzielbare Leistung sowie die Qualität der resultierenden Produkte, wie z. B. Reifenlaufstreifen und Dichtungsprofile, entsprechen den Ergebnissen bei Einsatz von Festkautschuken unter Anwendung der üblichen mehrstufigen, aufwendigen Verfahrenstechnik.

Das Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei Prozentangaben um Gewichtsprozente.

Wir sind die in der Anmeldung benutzten Abkürzungen, Prüf- und Meßverfahren zusammengestellt:

### 1. Abkürzungen:

- 1.1 phr: Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk
- 1.2 ML(1+4): Mooney-Viskosität, gemessen nach DIN 53 523

### 2. Prüfverfahren:

#### 2.1 Jenike-Test zur Rieselfähigkeit:

Der in N/m<sup>2</sup> angegebene Meßwert resultiert aus einem Schertest zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Schüttgütern nach Jenike im sogenannten Flowfactor Tester (A. W. Jenike, Aufbereitungs-Technik 1982, Nr. 8, 411–22). Der Test wurde bei der angegebenen Verdichtungsspannung bei 50°C und 24 Stunden Lagerzeit durchgeführt. In dem Bereich, in dem Verdichtungsspannungen gewählt wurden, gelten die Pulver bei Werten unterhalb 1000 N/m<sup>2</sup> als gut riesel- und silierfähig. Im Bereich von 1000 bis 2000 N/m<sup>2</sup> sind die Pulver in ihrer Rieselfähigkeit noch befriedigend und im Silo mit Austragshilfen noch handhabbar. Bei Werten oberhalb 2000 N/m<sup>2</sup> sind die Pulver in ihrer Riesel- und Silierfähigkeit unbefriedigend.

Bei allen Beispielen wurde eine Verdichtungsspannung von 3700 N/m<sup>2</sup> gewählt.

#### 2.2 Prüfsiebung nach DIN 16 165:

Die nach den Beispielen erhaltenen Pulverkautschuke wurden bei der Prüfsiebung stets in 6 Fraktionen zerlegt. Die Siebmaschenweiten der Fraktionen 1 bis 6 betrugen immer 1000, 800, 500, 200, 100 und 50 µm, beginnend mit Nr. 1 bei der Siebmaschenweite 1000 µm.

#### 2.3 Bestimmung des Ruß-Gehaltes nach ASTM D 1506-59T

#### 2.4 Bestimmung von Kieselsäure und anderen mineralischen Füllstoffen:

Veraschung bei 1000°C und gegebenenfalls in Behandlung mit Flußsäure (HF)

### 3. Meßmethoden:

#### 3.1 pH-Wert-Bestimmung mit Hilfe eines pH-Meters der Fa. Metrohm (Typ E 520)

### Beispiel 1

In einem 5-l-Planschliffkolben wurde 1 Liter vollentsalztes Wasser vorgelegt. Die mit einem Dispergiergerät der Fa. Janke & Kunkel (ULTRA-TURRAX) aufgeschlossene Ruß-Suspension, bestehend aus 940 g Wasser und 60 g Ruß (CORAX N 339 der Fa. Degussa), wurde zusammen mit 1,0 g Aluminiumsulfat, 7,5 g Natron-Wasser-glas-Lösung (Feststoffgehalt 26,5% – 1,4 g SiO<sub>2</sub>) und 2 g Schwefelsäure (gerechnet als 100%) in den Kolben unter Rühren gegeben. Nach kurzem Durchmischen bei Stufe 8 (Rührer RW 20 der Fa. Janke & Kunkel) wurden 100 g Kautschuk (Styrol-Butadien-Copolymerisat der Fa. Bunawerke Hüls GmbH mit einem ML(1+4) = 50) als 23,5prozentige Feststoffdispersion bei gleicher Rührdrehzahl in einem Guß zugegeben. Die Fällung war nach Durchlaufen des üblichen Viskositätsanstiegs innerhalb von etwa 10 Sekunden nach der Kautschuk-Latex-Zugabe abgeschlossen. Der pH-Wert betrug 3,8. Der Rührer wurde abgestellt, das gefällte Produkt über einen Filter vom Serum getrennt und in einem Laborwirbelbettrockner bis auf einen Restwassergehalt von <1% getrocknet.

Die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Fraktions-Nr.	Siebrückstand, %	Rußgehalt, phr
1	52,1	58
2	8,7	59
3	12,5	59
4	17,3	58
5	7,9	58
6	1,4	60

Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1370 N/m<sup>2</sup>.

#### Vergleichsbeispiel A

Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß statt 1,0 g Aluminiumsulfat 2,5 g dieses Metallsalzes eingesetzt wurden. Der pH-Wert der Fällsuspension war 3,5. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 2100 N/m<sup>2</sup>; die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 2.

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß kein Wasserglas in die Ruß-Suspension gegeben wurde. Der pH-Wert der Fällsuspension war 4,0. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1620 N/m<sup>2</sup>; die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Fraktions-Nr.	Siebrückstand, %		Rußgehalt, phr	
	Vergleichsbeispiel A	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel A	Beispiel 2
1	41,2	86,5	53	58
2	9,2	8,3	57	59
3	21,3	5,0	60	61
4	18,8	0,2	62	60
5	8,8	—	72	—
6	1,1	—	75	—

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß statt 1,0 g nur 0,5 g Aluminiumsulfat eingesetzt wurden. Der pH-Wert der Fällsuspension war 4,0. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1200 N/m<sup>2</sup>; die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 3.

#### Beispiel 4

Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch mit folgenden Unterschieden: Die Füllstoff-Suspension bestand aus 1253 g Wasser und 80 g Ruß (CORAX N 339); als Metallsalz diente 1 g Bariumsulfat. Der pH-Wert der Fällsuspension war 5,6. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1610 N/m<sup>2</sup>; die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

5	Fraktions-Nr.	Siebrückstand, %		Rußgehalt, phr	
		Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 3	Beispiel 4
	1	62,1	69,3	59	79
10	2	7,6	9,5	59	80
	3	10,8	15,3	59	81
	4	13,5	5,8	58	81
15	5	4,8	0,1	59	80
	6	0,7	—	60	—

## Beispiel 5

20 Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch mit folgenden Unterschieden: Als Metallsalz wurden nur 1,95 g Aluminiumsulfat eingesetzt, als Säure zur Einstellung des pH-Wertes diente Essigsäure (2 phr) und als Füllstoff-Suspension wurde die des Beispiels 4 (1253 g H<sub>2</sub>O und 80 g CORAX N 339) verwendet. Der pH-Wert der Fällsuspension war 4,0. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1780 N/m<sup>2</sup>;

25 die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 4.

## Beispiel 6

30 Es wurde wie im Beispiel 1 beschrieben verfahren, jedoch mit folgenden Unterschieden: Die Füllstoff-Suspension bestand aus 1253 g Wasser und 80 g Kieselsäure (VN 3 der Firma Degussa), als Metallsalz fanden 0,75 g Aluminiumsulfat Verwendung. Der pH-Wert der Fällsuspension war 3,8. Die Druckfestigkeit des erhaltenen Pulverkautschuks betrug 1720 N/m<sup>2</sup>; die Ergebnisse der Prüfsiebung und der SiO<sub>2</sub>-Bestimmung zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4

35	Fraktions-Nr.	Siebrückstand, %		Füllstoffgehalt, phr	
		Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 5	Beispiel 6
40	1	52,5	40,5	78	79
	2	12,1	18,6	79	80
	3	19,7	30,1	79	80
45	4	15,3	10,7	78	82
	5	0,3	0,1	80	82
	6	0,1	—	81	—

## Beispiele 7 und 8

50 Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Füllstoff-Suspension aus 3333 g Wasser und 200 g Ruß (CORAX N 339) bestand. Der pH-Wert der Fällsuspensionen betrug in beiden Fällen 4,5. Beim Beispiel 8 wurde im Gegensatz zum Beispiel 7 der pH-Wert vor der Phasentrennung auf 2,5 abgesenkt. Die Druckfestigkeiten der erhaltenen Pulverkautschuke betrugen 600 (Beispiel 7) und 550 (Beispiel 8) N/m<sup>2</sup>. Die Ergebnisse der Prüfsiebung und der Rußbestimmung zeigt Tabelle 5.

60

65

Tabelle 5

Fraktions-Nr.	Siebrückstand, %		Rußgehalt, phr	
	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 7	Beispiel 8
1	91,5	19,1	197	198
2	0,5	7,8	198	201
3	7,3	57,0	198	201
4	0,5	10,9	201	203
5	0,1	3,7	201	205
6	0,1	1,5	203	206

In allen Beispielen lag der Asche- und Restwassergehalt jeweils < 1%.

**— Leerseite —**